

УДК 541.64:539.107

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ**

***E. Г. Эренбург, М. А. Еремина, Е. П. Пискарева,
Г. М. Толстопятов, И. Я. Поддубный***

Характеристика молекулярного строения сополимеров требует исследования специфических молекулярных параметров, которые наряду с обычно измеряемыми величинами молекулярного веса, молекулярно-весового распределения, разветвленности макромолекул определяют физические свойства сополимеров. Такими параметрами в первую очередь являются, очевидно, композиционная неоднородность сополимера (распределение по составу) и характер чередования звеньев различной химической природы в молекулярных цепях. Особое значение исследование этих параметров приобретает в случае ионной сополимеризации, при которой структура цепей может изменяться в широких пределах в зависимости от условий процесса.

Цель данной работы — исследование молекулярной структуры бутадиенстирольных блок-сополимеров, обладающих свойствами термоэластопластов и установление связи молекулярных параметров с условиями полимеризации, с одной стороны, и физическими свойствами сополимера — с другой.

Следует подчеркнуть, что, хотя в последние годы изучение структуры сополимеров привлекает все большее внимание исследователей, возможности применяемых методов еще весьма ограничены, особенно в отношении характеристики чередования звеньев в цепи.

Некоторые сведения об этом параметре, в частности для бутадиенстирольных цепей, могут быть получены методом ЯМР. Однако участки цепи из 5—10 стирольных звеньев воспринимаются этим методом уже как блочные структуры (мнения относительно величины такого минимального участка расходятся) [1, 2].

Известны также работы по определению характера распределения стирола в цепи методом химической деструкции [3].

В нашей работе характеристика молекулярной структуры сополимеров проводилась с помощью исследования светорассеяния их растворов.

Композиционная неоднородность. Как известно, исследование светорассеяния растворов в применении к сополимерам позволяет не только определять молекулярный вес и размеры макромолекул, но при использовании растворителей с различными показателями преломления характеризовать также композиционную неоднородность сополимеров [4, 5].

Зависимость измеряемого (кажущегося) молекулярного веса $M_{\text{каж}}$ от инкрементов показателя преломления и параметров композиционного распределения имеет при этом следующий вид:

$$M_{\text{каж}} = \frac{v_A v_B}{v^2} M_w + \frac{v_A (v_A - v_B)}{v^2} x M_w^A + \frac{v_B (v_A - v_B)}{v^2} (1 - x) M_w^B \quad (1)$$

или

$$M_{\text{каж}} = M_w + 2 \frac{v_A - v_B}{v} P + \left(\frac{v_A - v_B}{v} \right)^2 Q \quad (1a)$$

Здесь x — весовая доля компонента А в сополимере, $v_A = (dn/dc)_A$, $v_B = (dn/dc)_B$, $v = dn/dc$ — инкременты показателя преломления компонентов А и В и сополимера в целом соответственно; M_w^A и M_w^B — средневесовые молекулярные веса компонентов, а P и Q — параметры, зависящие от композиционного распределения сополимера и обычно используемые для его оценки.

Композиционную неоднородность сополимера характеризовали величинами отношения средневесового и среднечисленного молекулярных весов для каждого из компонентов сополимера $(M_w/M_n)_A$ и $(M_w/M_n)_B$, которые, по нашему мнению, по крайней мере для блок-сополимеров, могут быть более непосредственно связаны с кинетическими параметрами процессов и свойствами сополимеров.

При расчете значений $(M_w/M_n)_A$ и $(M_w/M_n)_B$ величины M_w^A и M_w^B определяли по данным светорассеяния с помощью следующих из уравнений (1) соотношений:

$$M_w^A = xM_{\text{каж}} \quad \text{при } v_B = 0 \quad (2)$$

$$M_w^B = (1-x)M_{\text{каж}} \quad \text{при } v_A = 0 \quad (2a)$$

Величины M_n^A и M_n^B определяли с помощью осмотических измерений среднечисленного молекулярного веса сополимера (M_n), с которым связаны простейшими соотношениями

$$M_n^A = xM_n \quad (3)$$

$$M_n^B = (1-x)M_n \quad (3a)$$

Следует отметить, что величины M_n^A и M_n^B могут быть также определены из величин P и Q по уравнениям [6]

$$P = x(1-x)[(M_w^B - M_n^A) - (M_w^B - M_n^B)] \quad (4)$$

$$Q = x(1-x)[(1-x)(M_w^A - M_n^A) + x(M_w^B - M_n^B)] \quad (4a)$$

Однако анализ ошибок измеряемых величин, входящих в эти уравнения, показывает, что погрешность полученных таким образом значений M_n^A и M_n^B весьма велика (при ошибке в значениях M_w^A и M_w^B порядка 5% она может достигать 20%).

Характер чередования звеньев в цепи сополимера изучали методом, основанным на измерении анизотропных компонент светорассеяния [7], который позволяет судить о «чистоте» бутадиеновых и стирольных блоков — степени их засоренности звеньями второго мономера.

Характеристика «чистоты» блоков. Как известно [8—10], интенсивность анизотропных компонент света, рассеянного раствором полимера, вследствие независимой ориентации статистических сегментов, пропорциональна общему числу сегментов в рассеивающем объеме и не зависит от молекулярного веса полимера.

В случае вертикально поляризованного падающего света величину приведенной интенсивности горизонтальной составляющей рассеяния можно представить в виде:

$$R_{Hv} = k'N(a_1 - a_2)^2, \quad (5)$$

где k' — оптическая константа, определяемая длиной волны падающего света и показателем преломления растворителя; N — число сегментов в единице объема; $(a_1 - a_2)$ — разность главных поляризумостей сегмента.

В случае полимерных цепей, состоящих из сегментов различной природы, интенсивность анизотропного рассеяния может быть выражена через сумму интенсивностей, соответствующих рассеянию сегментов каждого сорта.

Действительно, по уравнению (5)

$$\frac{R_{Hv}}{c} = k' \sum_i \frac{N_i}{c} (a_1 - a_2)_i^2,$$

где N_i — число сегментов i -го компонента в единице объема, c — концентрация сополимера.

Введя константу под знак суммы и воспользовавшись соотношением $c_i = cw_i$, в котором c_i и w_i соответственно концентрация и весовая доля i -го компонента, получим

$$\frac{R_{Hv}}{c} = \sum_i \frac{k'N_i(a_1 - a_2)_i}{c_i} w_i = \sum_i \left(\frac{R_{Hv}}{c} \right)_i w_i. \quad (6)$$

Очевидно, что это уравнение строго выполняется только для сополимеров регулярного блочного строения, в отсутствие участков с чередующимися звеньями. Чередование в цепи мономерных звеньев различной природы может привести к изменению величины измеряемого анизотропного рассеяния.

В частности, для исследованных сополимеров в «гибридных» сегментах, состоящих из чередующихся звеньев бутадиена и стирола, имеет место внутренняя ком-

пенсация оптической анизотропии, так как величины ($a_1 - a_2$) звеньев бутадиена и стирола имеют противоположные знаки.

Вследствие этого вклад подобных сегментов в анизотропное рассеяние и, соответственно, измеряемая величина R_{Hv} / c уменьшается [7].

Для исследованных сополимеров величина R_{Hv} / c для идеальных блоков может быть рассчитана на основании измеренных нами [7, 11, 12] характеристических значений приведенных интенсивностей для полистирола (ПС) (R_{Hv} / c)_{ПС} = $2,7 \cdot 10^{-5}$ см²/г и полибутадиена (ПБ) соответствующей микроструктуры (R_{Hv} / c)_{ПБ} = $3,5 \cdot 10^{-5}$ см²/г.

Соответственно для блок-сополимера, содержащего ~40% стирола, $R_{Hv} / c = 0,4 \cdot 2,7 \cdot 10^{-5} + 0,6 \cdot 3,5 \cdot 10^{-5} \approx 3,2 \cdot 10^{-5}$ см²/г.

По отклонению измеренных для сополимера значений R_{Hv} / c от этой величины судят о степени «засоренности» блоков бутадиена и стирола звеньями второго мономера.

Экспериментальная часть

Были исследованы образцы бутадиенстирольных термоэластопластов с содержанием стирола ~40 вес.%, полученные полимеризацией смеси бутадиена и стирола в толуоле с использованием гетерогенного катализатора дилитийнафталина при различных температурах (30, 60 и 100°) с добавкой небольших количеств диэтилового эфира (до 10/1 в расчете на активный Li).

Как известно [13–15], сополимеры, образующиеся при совместной полимеризации бутадиена и стирола под влиянием литийорганических соединений имеют блочное строение, обусловленное большим различием в относительных активностях мономеров. Отношение констант сополимеризации бутадиена и стирола $r_B / r_{St} \approx 10^2$. При полимеризации на дилитиевом катализаторе, следовательно, образуются трехблочные сополимеры типа стирол — бутадиен — стирол.

Полимеризация проводилась в стальных лабораторных аппаратах емкостью 1 л по методике, разработанной ранее. Мольное отношение мономер / катализатор составляло ~4 · 10² и 6 · 10². Последняя концентрация соответствовала получению полимеров с $M \sim 100\,000$. При полимеризации в стандартных условиях (60°, эфир отсутствует) эти значения молекулярного веса обеспечивают оптимальные механические свойства сополимеров.

Характеристика исследованных образцов приведена совместно с полученными данными о молекулярной структуре сополимеров (табл. 1).

В качестве растворителей для измерения светорассеяния были использованы четыреххлористый углерод, циклогексан, бензол, хлорбензол, салициловый альдегид, α -хлорнафталин, хлористый бензил. Все растворители предварительно очищались разгонкой с дефлегматором.

Осмотические молекулярные веса измеряли в полудинамическом осмометре в смеси бензол — изоамиловый спирт (60 : 40) при 27°.

Измерения светорассеяния производили на фотогениодиффузометре фирмы «Sofica». Калибровку прибора проводили по бензолу ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$, $R_{Uu} = 16,3 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ [16]; $R_{Vv} = 22 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ [17]).

Прибор снабжен двумя сменными поляризаторами и анализатором, что позволяет производить измерения анизотропных компонент рассеяния. Проверка надежности таких измерений была проведена ранее [7, 12]. Следует отметить, что измерения анизотропного рассеяния вследствие малой интенсивности требуют тщательного исключения флуоресценции исследуемых растворов. В связи с этим необходимо работать именно при $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ (полное исключение флуоресценции при $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ не всегда оказывается возможным) и использовать высококачественные фильтры как в падающем, так и в рассеянном пучках.

Инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре PCL. Очистку растворов от пыли производили центрифугированием на препартивной ультрацентрифуге при ~40 000 g в течение 1 часа.

Степени чистоты растворов контролировали по асимметрии рассеяния, так как исследованные полимеры были достаточно низкомолекулярными, и их растворы не обладали собственной асимметрией рассеяния.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений инкрементов показателя преломления, осмотических молекулярных весов M_n , а также значений M_w , M_w^{PB} и M_w^{PC} , рассчитанных из параболических зависимостей $M_{w, \text{ж}} = f \left(\frac{v_A - v_B}{v} \right)$ (рисунок), представлены в табл. 2. На основании этих данных были вычислены величины $(M_w / M_n)^{PB}$ и $(M_w / M_n)^{PC}$, которые приведены в табл. 1

Таблица 1

Композиционная неоднородность и структура блоков исследованных сополимеров

Образец, №	Условия полимеризации		$(M_w/M_n)^{ПВ}$	$(M_w/M_n)^{ПС}$	$R_{Hv} \cdot 10^5, \text{с} \cdot \text{м}^2/\text{г}$	Механические свойства		
	температура, °C	эфир : Li				прочность, кг/см²	относительное удлинение	остаточное удлинение
1	60	—	1,05	1,25	—	165	1000	44
2	60	—	1,1	2,5	3,2	135	960	56
3*	60	—	—	—	3,0	—	—	—
4	30	—	2,6	1,0	3,1	60	1000	100
5	100	—	3,5	1,0	1,5	20	1000	>100
6	100	—	2,9	—	—	20	1000	>100
7	60	3:1	1,8	1,1	2,3	30	—	—
8	60	10:1	1,8	1,1	2,4	—	—	—
9	100	3:1	1,5	1,5	1,8	—	—	—
10	60	—	1,1	1,3	1,6	—	—	—
11	60	—	—	—	1,5	—	—	—

* Сополимер получен при раздельной подаче мономеров.

совместно с условиями полимеризации и механическими свойствами сополимеров. В этой же таблице представлены результаты измерений анизотропного рассеяния света, позволяющие судить о чистоте блоков в сополимерах. Приведенные значения R_{Hv} , получены экстраполяцией на нулевую концентрацию [7, 12].

Рассмотрение результатов табл. 1 позволяет сделать ряд выводов о влиянии условий полимеризации на детали молекулярной структуры сополимеров, которые не проявляются при обычных исследованиях МВР, и о связи этих особенностей структуры с механическими свойствами сополимеров.

1. Образец термоэластопласта, полученный в стандартных условиях и обладающий хорошими физико-механическими свойствами (образец 1), характеризуется узким МВР для обоих компонентов сополимера.

2. Как введение эфира (образцы 7—9), так и понижение (образец 4) и повышение (образцы 5, 6) температуры полимеризации по сравнению со стандартной приводят к расширению МВР сополимера, причем это расширение происходит за счет широкого распределения бутадиена, в то время как стирольный компонент остается узким.

При этом увеличение содержания эфира выше 3:1 уже не меняет структуру сополимера (образцы 7, 8). Расширение стирольного компонента наблюдалось при одновременном введении эфира и повышении температуры. В этом случае имело место совершенно одинаковое распределение для обоих компонентов сополимера (образец 9).

3. В случае введения эфира и (или) повышения температуры регулярность строения блоков нарушается, появляются участки с чередующимися звеньями. Об этом свидетельствует уменьшение величины R_{Hv}/c по сравнению с расчетной величиной $3,2 \cdot 10^{-5}$. В случае понижения температуры полимеризации (образец 4) нарушений блочного строения не обнаружено.

4. К значительному нарушению регулярности блоков приводит снижение среднего молекулярного веса полимера, достигаемое увеличением концентрации катализатора (образцы 10, 11).

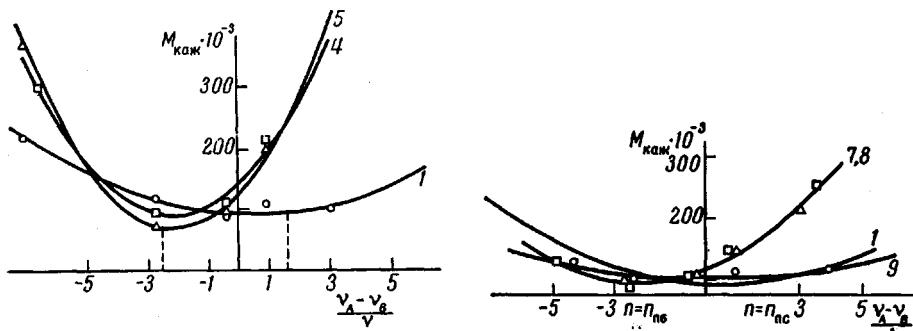
Недостаточные сведения о кинетических характеристиках исследуемого процесса не позволяют в настоящее время объяснить всю совокупность полученных результатов, однако некоторые из них могут быть прямо связаны с кинетическими параметрами. Так, появление участков цепи

Таблица 2

Результаты измерений

Образец, №	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w^{\text{ПБ}} \cdot 10^{-3}$	$M_w^{\text{ПС}} \cdot 10^{-3}$	Инкременты						
					CCl ₄	хлор- бензол	цикло- тексан	с-Cl-на- фталип	бензол	хлори- стый бензил	салаци- ловый алдегид
1	89	95	58	42	—	0,029	0,129	—0,090	—	0,0125	-0,027
2	89	105	59	90	0,107	0,031	0,136	-0,088	0,051	—	—
4	94	145	150	37	—	0,0295	0,133	-0,072	—	0,0135	-0,023
5	71	125	154	26	—	0,029	0,129	-0,079	—	0,013	-0,024
6	90	—	154	—	—	—	—	-0,081	—	—	—
7	89	115	96	38	—	0,032	0,137	-0,075	—	0,0185	-0,022
8	89	115	96	38	—	0,032	0,133	-0,087	—	—	-0,026
9	69	100	64	42	—	0,033	—	-0,086	—	0,0205	-0,020
10	31	30	21	16	—	0,0285	—	-0,088	—	—	—

с чередующимися звеньями указывает в данном случае на сближение констант сополимеризации бутадиена со стиролом как при введении эфира, так и при повышении температуры полимеризации от 60 до 100°. Этот вывод справедлив именно для цепей исследованного типа, т. е. при условии, когда константы сополимеризации $r_1 \gg 1$ и $r_2 \ll 1$ [13–15, 18, 19] и проведении полимеризации с постоянным изменением состава до исчерпания мономеров. В этом случае увеличение чередования звеньев связано с расширением области переменных составов, величина которой непосредственно определяется отношением r_1/r_2 . При $r_1/r_2 \gg 1$ кривая зависимости состава полимера от состава шихты практически имеет излом при высо-



Зависимость $M_{\text{как}}$ от $(v_A - v_B)/v$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

кой концентрации второго мономера; при сближении констант она становится более пологой, что соответствует расширению области чередующихся звеньев*. Сближение констант сополимеризации при введении электронодонорных добавок, и в частности диэтилового эфира, наблюдалось рядом авторов при сополимеризации бутадиена и стирола в прямых кинетических исследованиях [14, 19].

Что касается влияния температуры, то нам не известны работы, в которых наблюдалось бы такое сближение с ростом температуры для систем, близких к рассматриваемой.

Теоретически показано [21] в пренебрежении разницей в энтропии активации реакций роста, что величины $r_i \rightarrow 1$ с повышением температу-

* Необходимо иметь в виду, что для цепей с постоянным составом характер чередования звеньев определяется только произведением $r_1 r_2$ [20], так что при сближении констант может наблюдаться и тенденция к уменьшению чередования.

ры, причем влияние ее имеет место только при r , существенно отличных от 1.

Далее, наблюдаемое расширение МВР сополимеров (в том числе и для образца, полученного при 100°) не может быть обусловлено возникновением вторичных реакций, связанных с обрывом цепи, так как в этом случае было бы исключено узкое распределение стирольного компонента, образующегося на заключительной стадии реакции. При этом известно [22], что МВР гомополимеров бутадиена и стирола, полученных на литийорганических катализаторах, являются весьма узкими.

Таким образом, причину расширения бутадиенового компонента сополимера при изменении условий полимеризации следует искать в особенностях механизма рассматриваемого процесса сополимеризации.

Что касается связи молекулярной структуры с механическими свойствами термоэластопластов, то наиболее интересным с этой точки зрения является, очевидно, низкотемпературный образец (образец 4), исследование которого позволяет отделить эффект «засоренности» блоков от влияния нерегулярности строения сетки.

В самом деле, в исследованных сополимерах молекулярный вес бутадиенового компонента определяет величину эластической ячейки сетки (в то время как стирольные блоки играют роль своеобразных «вулканизованных» узлов), так что ширина его МВР характеризует ее нерегулярность. Образец 4, следовательно, при отсутствии заметных нарушений в структуре блоков обладает весьма нерегулярной сеткой.

Как видно из таблицы, эта характеристика оказывает определяющее влияние на свойства исследованных термоэластопластов. Одного нарушения регулярности сетки оказывается достаточно для практически полной утраты полезных свойств.

Интересно отметить, что расширение стирольного компонента (образец 2) в исследованной области молекулярных весов приводит лишь к незначительному ухудшению механических свойств.

Выводы

1. Методом рассеяния света растворами сополимеров исследована структура блоков и композиционная неоднородность блок-сополимеров бутадиена и стирола типа стирол — бутадиен — стирол, обладающих свойствами термоэластопластов. Показано, что величина приведенной интенсивности анизотропных компонент рассеянного света может служить характеристикой степени «засоренности» блоков звеньями второго сомномера.

2. Установлено, что введение небольших количеств диэтилового эфира, так же как и повышение и понижение температуры полимеризации (до 30 и 100°), приводит к расширению бутадиенового компонента сополимера, в то время как стирольный компонент остается узким. Такой характер изменения МВР компонентов не может быть согласован с предположением о возникновении вторичных реакций, связанных с обрывом цепи.

3. Введение эфира и повышение температуры полимеризации приводит также к нарушению регулярности строения блоков — появлению участков цепи с чередующимися звеньями.

4. Образцы термоэластопластов, обладающие хорошими физико-механическими свойствами, характеризуются узкими МВР обоих компонентов сополимера. Показано, что регулярность строения «вулканизационной» сетки, определяемая шириной МВР бутадиенового компонента, оказывает решающее влияние на физико-механические свойства сополимеров. Влияние расширения МВР стирольного компонента в исследованной области молекулярных весов значительно меньше.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Bovey, J. Polymer Sci., **38**, 73, 1959.
2. V. D. Mochel, Rubber Chem. and Technol., **40**, 1200, 1967.
3. J. M. Kolthoff, C. W. Carg, J. Polymer Sci., **1**, 429, 1946.
4. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend., **246**, 3167, 1958; Canad. J. Chem., **36**, 1616, 1958.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. Y. Gallot, M. Leng, Compt. rend., **254**, 2334, 1962.
7. Е. П. Пискарева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, **189**, 571, 1969.
8. H. Kuhn, Helv. chim. acta, **29**, 432, 1946.
9. H. A. Stuart, A. Peterlin, J. Polymer Sci., **5**, 543, 1950.
10. H. Utiyama, M. Kurata, Bull. Inst. chem. Res. Kyoto Univ., **42**, 128, 1964.
11. Е. П. Пискарева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, **180**, 1395, 1968.
12. Е. Г. Эренбург, Е. П. Пискарева, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., **A12**, 2644, 1970.
13. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., **2**, 365, 1960.
14. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **2**, 1082, 1960; Докл. АН СССР, **139**, 899, 1961.
15. A. F. Johnson, D. J. Worsfold, Makromolek. Chem., **85**, 273, 1965.
16. B. Zimm, C. Carg, J. Chem. Phys., **18**, 1616, 1950.
17. H. J. Cantow, Makromolek. Chem., **18/19**, 367, 1956.
18. M. Morton, F. R. Ellis, J. Polymer Sci., **61**, 25, 1962.
19. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, К. М. Алеев, Высокомолек. соед., **2**, 811, 1960; **5**, 212, 1963.
20. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valiassori, Chimica e industria, **42**, 125, 1960.
21. K. F. O'Driscoll, J. Macromolec. Sci., **A3**, 307, 1969.
22. H. L. Hsieh, J. Polymer Sci., **A3**, 191, 1965.

STUDY OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF BUTADIENE-STYRENE THERMOELASTOPLASTICS

*E. G. Erenburg, M. A. Eremina, E. P. Piskareva,
G. M. Tolstopryatov, I. Ya. Poddubnyi*

Summary

The structure of blocks and the composition nonhomogeneity of the styrene-butadiene-styrene type block copolymers with the properties of thermoelastoplastics have been studied by analysis of the light scattering by their solutions. The intensity of anisotropic components of the light scattered can be used for characterization of the blocks «purity», i. e. of the absence of the second comonomer units. The structure of the copolymers obtained at various temperatures and in the presence of diethyl ether additions has been studied. The width of the molecular weight distribution of the butadiene component affects significantly the mechanical properties of thermoelastoplastics.
